

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 836 157

②1 N° d'enregistrement national : **02 02047**

⑤1 Int Cl⁷ : C 23 G 5/00, H 05 H 1/48, H 01 J 37/32

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 19.02.02.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.08.03 Bulletin 03/34.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *USINOR Société anonyme — FR.*

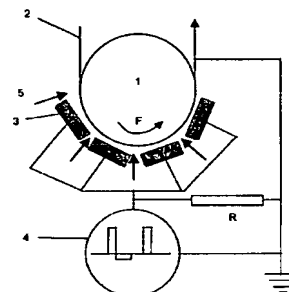
⑦2 Inventeur(s) : CHALEIX DANIEL, CHOQUET
PATRICK, BARAVIAN GERARD, LACOUR BERNARD
et PUECH VINCENT.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 PROCÉDE DE NETTOYAGE DE LA SURFACE D'UN MATERIAU ENDUIT D'UNE SUBSTANCE ORGANIQUE,
GENERATEUR ET DISPOSITIF DE MISE EN ŒUVRE.

⑤7 L'invention concerne un procédé de nettoyage en continu de la surface d'un matériau (2) enduit d'une substance organique, comprenant les étapes consistant à introduire ledit matériau (2) dans une zone de traitement alimentée par un flux gazeux comprenant de l'oxygène, à mettre ledit matériau (2) à la masse, et à générer un plasma en imposant un champ électrique entre la surface dudit matériau (2) et au moins une électrode (3) recouverte de diélectrique, ledit champ électrique étant pulsé et comprenant une succession d'impulsions de tension positives et négatives par rapport audit matériau (2), la tension maximale des impulsions positives U_+ étant supérieure à la tension d'amorçage de l'arc U_a , et la tension maximale des impulsions négatives U_- en valeur absolue étant inférieure à la tension d'amorçage U_a , ainsi qu'un générateur et un dispositif de mise en œuvre du procédé.



FR 2 836 157 - A1



Procédé de nettoyage de la surface d'un matériau enduit d'une substance organique, générateur et dispositif de mise en œuvre

5

La présente invention concerne un procédé de nettoyage de la surface d'un matériau enduit d'une substance organique, un générateur particulier et un dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé. Ce procédé est plus particulièrement destiné au nettoyage de tôles métalliques, sans y être limité.

10

En effet, les tôles issues des différentes filières de fabrication existantes sont généralement recouvertes d'un film d'huile qui peut avoir deux origines. Tout d'abord, ce film peut avoir été appliqué à partir d'un spray d'huile de protection, afin de protéger la surface de la tôle contre la corrosion. Mais il peut également s'agir d'un film résiduel d'huile dans le cas des tôles
15 provenant du laminoir à froid ou du skin-pass. Dans les deux cas, les grammages en huile sont de l'ordre de la centaine de mg par m².

15

La réalisation d'un dépôt métallique ou organique sur ces tôles nécessite l'élimination du film d'huile lors d'une opération de nettoyage ou de dégraissage puis d'avivage, pour obtenir une bonne adhérence de ce
20 revêtement. Les techniques généralement utilisées dans ce but sur les lignes industrielles présentent la contrainte de ne pas échauffer la tôle outre mesure, afin de conserver les propriétés mécaniques de la bande d'acier.

20

Ainsi, la plus courante de ces techniques consiste en un dégraissage alcalin assisté ou non par un procédé électrolytique. Pour des raisons
25 environnementales, ce procédé nécessite l'installation d'ateliers annexes complexes pour le retraitement des co-produits éco-toxiques.

25

D'autres solutions techniques permettent d'éviter la formation de ces co-produits, comme par exemple, l'ablation laser qui a pour effet de désorber les composés organiques par voie photochimique, mais actuellement, elle ne
30 permet pas encore de traiter des bandes à des vitesses dépassant quelques mètres par minute par manque de puissance des lasers.

30

Par ailleurs, US 5 529 631 enseigne qu'une technique avantageuse de traitement de surface consiste à utiliser un plasma à haute pression, réalisé grâce à des décharges à barrière diélectrique dans des mélanges gazeux contenant majoritairement de l'hélium. Ce gaz rare est en effet nécessaire pour obtenir une décharge luminescente stable, évitant ainsi de passer en régime d'arc qui mènerait à un traitement non homogène. La teneur en hélium doit dans ce cas, être supérieure à 70% en volume, ce qui implique que la teneur en oxygène est limitée. Les exemples cités dans le brevet montrent qu'un traitement par plasma effectué en continu, dans ces mélanges gazeux, est alors suffisant pour augmenter l'énergie de surface d'un polymère. Mais, dans le cas d'un traitement plasma utilisé pour nettoyer une surface métallique, ce sont uniquement les espèces réactives de l'oxygène (O^* , etc...) formées dans le plasma qui oxydent l'huile enduisant la tôle qui permettent la transformation des chaînes carbonées en espèces volatiles. On constate donc que le traitement n'est pas suffisamment rapide, probablement en raison de la faible densité d'espèces oxygénées réactives si l'on utilise des décharges électriques avec des mélanges gazeux contenant des teneurs égales ou inférieures à 30% en volume d'oxygène.

Pour résoudre ce problème, le brevet US 5 968 377 décrit un procédé de traitement de surface par plasma à pression atmosphérique dans lequel un champ électrique pulsé est imposé entre les électrodes. L'imposition d'un champ électrique pulsé permet de couper la décharge avant qu'elle ne passe en régime d'arc et de la ré-initier à l'instant suivant. Les impulsions de tension appliquées présentent la particularité d'être symétriques. Mais, les présents inventeurs ont constaté que ce procédé n'était pas utilisable pour le nettoyage d'un matériau enduit d'une substance organique. En effet, on observe dans ce cas, qu'une partie seulement de la substance organique est oxydée puis volatilisée et qu'une autre partie polymérise. Le film ainsi formé en surface ne peut être que partiellement éliminé, après un temps important d'immersion dans le plasma.

Le but de la présente invention est donc de remédier aux inconvénients des procédés de l'art antérieur en mettant à disposition un procédé permettant de nettoyer en continu la surface d'un substrat sans obtenir de co-produits éco-toxiques, avec une vitesse de traitement
5 supérieure à 10 m/min.

A cet effet, un premier objet de l'invention est constitué par un procédé de nettoyage en continu de la surface d'un matériau enduit d'une substance organique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à introduire ledit matériau dans une zone de traitement alimentée par un flux gazeux
10 comprenant de l'oxygène, à mettre ledit matériau à la masse, et à générer un plasma en imposant un champ électrique entre la surface dudit matériau et au moins une électrode recouverte de diélectrique, ledit champ électrique étant pulsé et comprenant une succession d'impulsions de tension positives et négatives par rapport audit matériau, la tension maximale des impulsions
15 positives U_+ étant supérieure à la tension d'amorçage de l'arc U_a , et la tension maximale des impulsions négatives U_- en valeur absolue étant inférieure à la tension d'amorçage U_a .

Les présents inventeurs ont notamment constaté que l'impulsion positive devait être assez haute, soit supérieure en valeur absolue à la
20 tension d'amorçage de l'arc U_a , pour créer un plasma suffisamment dense dans la zone de traitement, pour atteindre des vitesses de nettoyage élevées.

Ils ont également constaté qu'il était indispensable que la tension maximale des impulsions négatives U_- , en valeur absolue, soit inférieure à la tension d'amorçage U_a , pour ne pas déclencher une décharge électrique
25 entre les deux électrodes, car l'utilisation d'une tension négative trop importante conduit à une polymérisation de l'huile, ne permettant pas d'obtenir un bon dégraissage.

La valeur de tension d'amorçage de l'arc est principalement fonction de la pression du gaz dans le réacteur et de la distance inter-électrodes. Ces
30 paramètres sont reliés par la loi de Paschen.

Le procédé selon l'invention peut en outre présenter les caractéristiques suivantes, seules ou en combinaison :

- le front de montée en tension dudit champ est inférieur ou égal à 600 ns, de préférence à 60 ns,
- la fréquence des impulsions positives est supérieure ou égale à 20 kHz,
- le flux gazeux est constitué d'air ou d'oxygène,
- 5 – le matériau est un matériau métallique, de préférence un acier au carbone,
- la substance organique est une huile de protection temporaire contre la corrosion, ou une émulsion mécanique instable (mélange huile+eau) issue, par exemple, de l'opération de laminage (skin-pass) du matériau
- 10 métallique,
- le matériau est sous forme d'une bande en défilement, et les différentes étapes du procédé sont réalisées en continu au moyen d'installations disposées successivement sur le trajet de la bande en défilement.

Un second objet de l'invention est constitué par un générateur pouvant

15 être utilisé pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention et qui comprend une source d'alimentation basse tension délivrant des impulsions basse tension à une fréquence de 1 à 200 kHz, et des composants permettant de transformer lesdites impulsions basse tension en impulsions haute tension. Le front de montée en tension de ce générateur est de

20 préférence inférieur ou égal à 600 ns, et de façon plus particulièrement préférée, inférieur ou égal à 60 ns.

Ce générateur se différencie de celui décrit dans le brevet US 5 968 377, car il permet d'obtenir des impulsions dissymétriques de tension. Ceci est possible, car, par opposition au générateur décrit dans US 5 968 377, on

25 ne réalise pas de découpage des impulsions à haute tension, mais à basse tension, puis on amplifie le signal grâce aux transformateurs. Dans le cadre de la présente invention, on entend par basse tension, une tension inférieure à 1000 V.

Un troisième objet de l'invention est constitué par un dispositif de mise

30 en œuvre du procédé selon l'invention qui comprend des moyens de défilement de la bande reliés à la masse, une série d'électrodes recouvertes de diélectrique disposées en face de la surface à traiter de ladite bande, ces

électrodes étant reliées à un générateur selon l'invention, des moyens d'alimentation en gaz disposés à proximité de la surface de la bande, et des moyens d'extraction des gaz de décomposition de la substance organique enduisant la bande.

5 Dans le cadre de la présente demande, on entend par diélectrique un matériau présentant une constante diélectrique supérieure à 6. On entend en outre par substance organique, tout composé contenant au moins du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Le front de montée est défini comme étant le temps pendant lequel la tension continue d'augmenter jusqu'à
10 atteindre son maximum.

L'invention va être illustrée par la description d'un mode de réalisation donné à titre indicatif, et non limitatif, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 représente une vue schématique d'un dispositif de
15 traitement selon l'invention,
- la figure 2A représente le schéma de principe de l'alimentation électrique de puissance du dispositif et la figure 2B représente son schéma synoptique,
- la figure 3 représente un oscillogramme des variations de tension
20 obtenues avec un générateur selon l'invention,
- la figure 4 représente l'évolution du pourcentage de réflectivité (%R) d'échantillons calibrés en grammage d'huile dans la bande de longueur d'onde correspondant aux stretchings de la bande CH,
- la figure 5 représente la courbe d'étalonnage établie à partir des
25 enregistrements IRRAS traités mathématiquement,
- la figure 6 indique l'évolution du grammage G en huile résiduelle en fonction du temps de traitement sur des échantillons initialement enduits de 100 mg/m² d'huile,
- la figure 7 indique l'évolution du grammage G en huile résiduelle en
30 fonction du temps de traitement sur des échantillons initialement enduits de 53 mg/m² d'huile,

- la figure 8 indique l'évolution du grammage G en huile résiduelle en fonction du temps de traitement sur des échantillons initialement enduits de 110 mg/m² d'huile.

5 La figure 1 représente un dispositif de traitement qui comprend un cylindre rotatif de support 1 pour une bande d'acier 2 recouverte d'une huile de protection contre la corrosion, que l'on souhaite dégraisser. Ce cylindre 1 tourne dans le sens indiqué par la flèche F et peut éventuellement être refroidi, si nécessaire. Il est relié à la masse par l'intermédiaire de la bande 2.

10 En face du cylindre 1 sont disposées plusieurs électrodes 3 refroidies et revêtues d'un diélectrique. On choisira de préférence une céramique, telle que l'alumine ou les stumatites par exemple, car elles sont à même de supporter des températures élevées. On choisira un diélectrique dont la constante diélectrique est supérieure à 6, ce qui est le cas de l'alumine, dont
15 la constante diélectrique est comprise entre 8 et 10, mais aussi des stumatites dont la constante est comprise entre 6 et 8.

 Chaque électrode 3 est alimentée par un générateur haute tension 4 selon l'invention. Le gaz ou le mélange de gaz de traitement peut être alimenté de différentes manières, et en particulier, il peut être introduit de part
20 et d'autre des électrodes 3 par une rampe 5. On prévoit également un dispositif d'extraction des gaz et des espèces volatiles provenant de la décomposition du film d'huile, de chaque côté du dispositif (non représentés). Afin de faciliter l'alimentation en gaz de la zone, il pourra s'avérer avantageux de circonscrire la zone de traitement dans une enceinte entourant la tôle et
25 les électrodes.

 La bande d'acier 2 est reliée à la masse et joue ainsi le rôle d'une contre-électrode. Elle défile sur le cylindre 1 et expose l'une de ses surfaces à l'action des espèces réactives créées par l'action de la décharge sur le gaz de traitement, et qui sont en particulier des espèces oxygénées de type O*.

30 La décharge électrique est alimentée par le générateur 4 délivrant, pour une fréquence pouvant varier de 1 à 200 kHz, des impulsions de tension

de monopolarité dont la forme dépend de la charge sur laquelle cette alimentation débite.

La figure 2A représente le type de circuit électrique de l'alimentation à tension pulsée, qui utilise un transistor MOS de puissance relié à un transformateur élévateur.

La figure 2B montre le schéma synoptique de l'alimentation conçue spécifiquement pour cette application. Elle se constitue d'un bloc de diodes rapides dont le rôle est de gérer les inversions de tension et de courant dans les transistors de puissance et dans les transformateurs de façon à réduire les pertes ohmiques. Les transformateurs font l'objet d'un montage spécifique afin d'obtenir une faible conductance, une absence de saturation du matériau magnétique et une faible capacité parasite.

La figure 3 comporte une courbe représentant les variations de la tension pendant une succession de deux impulsions telles qu'elles sont délivrées par un générateur selon l'invention.

On voit que la première impulsion de tension est positive et dure environ 1,8 μ s, et est suivie d'une impulsion négative, d'amplitude plus faible, et qui dure 48,2 μ s. La tension maximale de l'impulsion positive U_+ vaut ici 12,7 kV et la valeur maximale de l'impulsion négative en valeur absolue U_- vaut 1,8 kV. Le réacteur de traitement utilise une décharge à barrière diélectrique (Al_2O_3) et la distance inter-électrodes est réglée à 3 mm.

Lors de l'impulsion de tension positive délivrée par le générateur électrique sur l'électrode recouverte du diélectrique, on enregistre une impulsion de courant positif qui est suivie 4 μ s plus tard d'une impulsion de courant négatif, d'amplitude plus faible. Ensuite, le courant est pratiquement nul lorsque la tension mesurée sur le diélectrique est négative. Le front de montée de la tension positive est de l'ordre de 400 ns. Une telle valeur du front de montée de la tension permet d'amorcer la décharge sous une tension minimale de 5 KV.

Exemple 1

On traite deux échantillons d'une bande d'acier doux enduites d'une huile (Quaker Tinnol N200) de protection contre la corrosion, en les soumettant à un champ électrique pulsé selon l'invention afin de les dégraisser. Le grammage d'huile est respectivement sur chacune des tôles
5 de 100 mg/m² et 53 mg/m². Le traitement est effectué en présence d'un flux de 30 l/min d'oxygène, et sous pression atmosphérique.

Le réacteur de traitement utilise une décharge à barrière diélectrique (Al₂O₃) pouvant contenir deux électrodes rectangulaires de dimensions 25x200 mm². La distance inter-électrodes est de 3 mm.

10 On effectue différentes durées de traitement plasma sur des échantillons prélevés dans chacune des deux tôles. On mesure ensuite le grammage résiduel en huile de protection sur chaque échantillon traité, par spectroscopie d'absorption infrarouge en incidence rasante (IRRAS).

Préalablement à ces mesures expérimentales, on établit une courbe
15 d'étalonnage à partir d'échantillons calibrés en titre de grammage avec la même huile (Quaker Tinnol N200) sur le même analyseur IRRAS.

La figure 4 représente l'évolution du pourcentage de réflectivité (%R) d'échantillons calibrés en grammage d'huile, dans la gamme du nombre d'onde (exprimé en cm⁻¹) correspondant aux stretchings de la bande CH. Les
20 échantillons calibrés comportent, en partant de la courbe la plus proche de l'horizontale, 10 mg/m², 32 mg/m², 50 mg/m², 71 mg/m², 100 mg/m² et 150 mg/m² d'huile. L'absence d'huile sur l'échantillon induit un pourcentage de réflectivité de 100%.

La figure 5 présente la courbe d'étalonnage établie à partir des
25 enregistrements IRRAS faits pour chaque échantillon calibré.

La figure 6 montre l'évolution du grammage en huile résiduelle sur les échantillons prélevés dans la tôle avec 100 mg/m² d'huile après différents temps de traitement plasma, à une fréquence de 100 kHz. On constate qu'un temps de 7 à 8 secondes est suffisant pour nettoyer la tôle.

30 La figure 7 montre l'évolution du grammage en huile résiduelle sur les échantillons prélevés dans la tôle avec 53mg/m² d'huile après différents temps de traitement plasma, à une fréquence de 100 kHz. On constate qu'un temps de 3 à 4 secondes est suffisant pour nettoyer la tôle.

5 Exemple 2

On traite une tôle d'acier doux huilée et skin-passée afin de la nettoyer avec le même réacteur et dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans l'exemple 1. Le grammage d'huile sur la tôle est de
10 110 mg/m².

On effectue différentes durées de traitement plasma sur des échantillons prélevés dans la tôle skin-passée. Ensuite, selon la méthode décrite dans l'exemple 1, on mesure le grammage résiduel en huile sur chaque échantillon traité par spectroscopie d'absorption infrarouge en
15 incidence rasante (IRRAS).

La figure 8 montre l'évolution du grammage en huile résiduelle sur les échantillons prélevés dans la tôle après différents temps de traitement plasma. On constate qu'un temps de 20 secondes est suffisant pour nettoyer la tôle.
20

Exemple 3

On renouvelle l'essai de l'exemple 1 en recouvrant la tôle d'acier d'une couche de 150 mg/m² de l'huile Quaker Tinnol N200.

25 On traite des échantillons prélevés dans la tôle en leur appliquant différents champs électriques. On obtient les spectres XPS des surfaces de ces échantillons, et d'échantillons de références, et on calcule les rapports Fe/C et O/C par intégration des pics correspondants.

Les résultats obtenus et les conditions des tests sont rassemblés dans
30 le tableau suivant :

	Temps de traitement (s)	Oxygène (l/h)	Fe/C
Référence huilée		-	0
Référence dégraissée solvant		-	0,30
Plasma avec générateur de courant continu pulsé à 10 kHz	75 180	650	0,19 0,23
Plasma avec générateur de courant continu pulsé à 20 kHz	45	650	0,20
Plasma avec générateur de courant continu pulsé à 40 kHz	22	650	0,26
Plasma avec générateur de courant continu pulsé à 100 kHz	10	650	0,23

Plus le rapport Fe/C est élevé, plus la surface du matériau est propre.

5 Si on compare les trois résultats obtenus avec le générateur de courant continu pulsé, on constate la notable amélioration de la vitesse du traitement de dégraissage lorsque les impulsions de tension positives ont une fréquence d'au moins 20 kHz.

10 Par ailleurs, on constate que, pour une fréquence de 40 kHz, on dégraisse totalement la tôle au bout de 22 secondes, tandis qu'à une fréquence de 100 kHz, il ne faut plus que 10 secondes pour parvenir au même résultat.

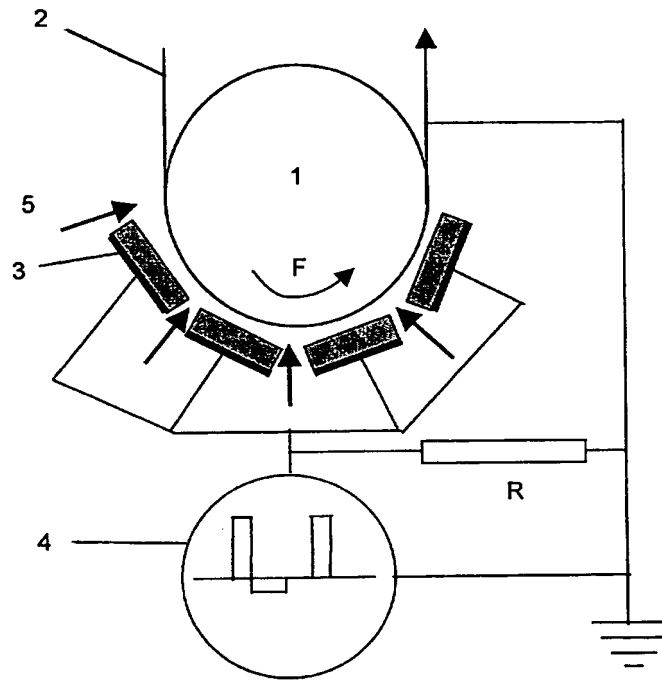
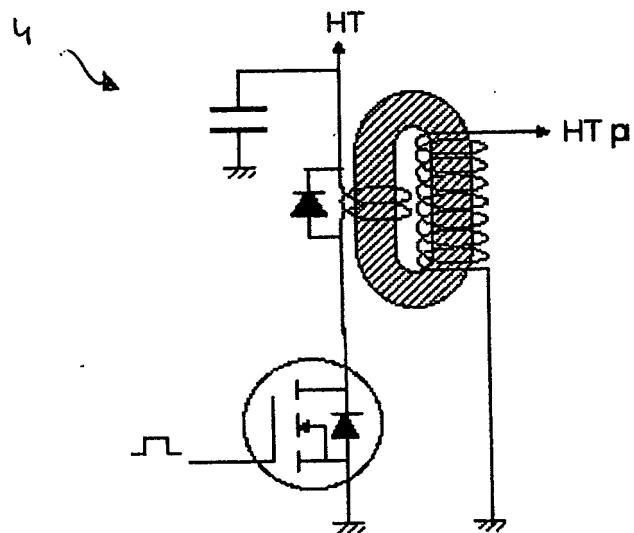
REVENDICATIONS

1. Procédé de nettoyage en continu de la surface d'un matériau (2) enduit d'une substance organique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à introduire ledit matériau (2) dans une zone de traitement alimentée par un flux gazeux comprenant de l'oxygène, à mettre ledit
5 matériau (2) à la masse, et à générer un plasma en imposant un champ électrique entre la surface dudit matériau (2) et au moins une électrode (3) recouverte de diélectrique, ledit champ électrique étant pulsé et comprenant une succession d'impulsions de tension positives et négatives par rapport audit matériau (2), la tension maximale des impulsions
10 positives U_+ étant supérieure à la tension d'amorçage de l'arc U_a , et la tension maximale des impulsions négatives U_- en valeur absolue étant inférieure à la tension d'amorçage U_a .
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le front de montée en tension dudit champ est inférieur ou égal à 600 ns.
15
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la fréquence des impulsions positives est supérieure ou égale à 20 kHz.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en
20 ce que ledit flux gazeux est constitué d'air ou d'oxygène.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit matériau (2) est un matériau métallique.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit matériau (2) est un acier au carbone.
- 25 7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que ladite substance organique est une huile de protection temporaire contre la corrosion ou une émulsion mécanique instable.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le matériau (2) est sous forme d'une bande en défilement, et en ce
30 que les différentes étapes du procédé sont réalisées en continu au moyen

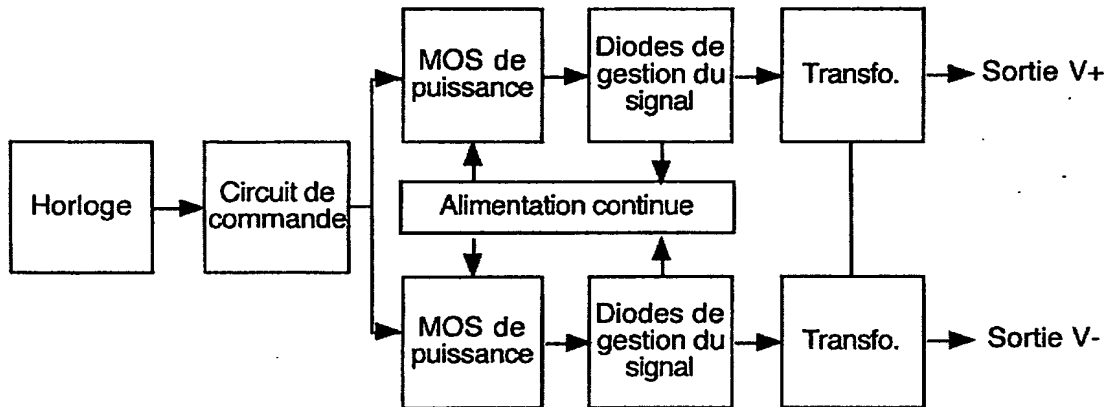
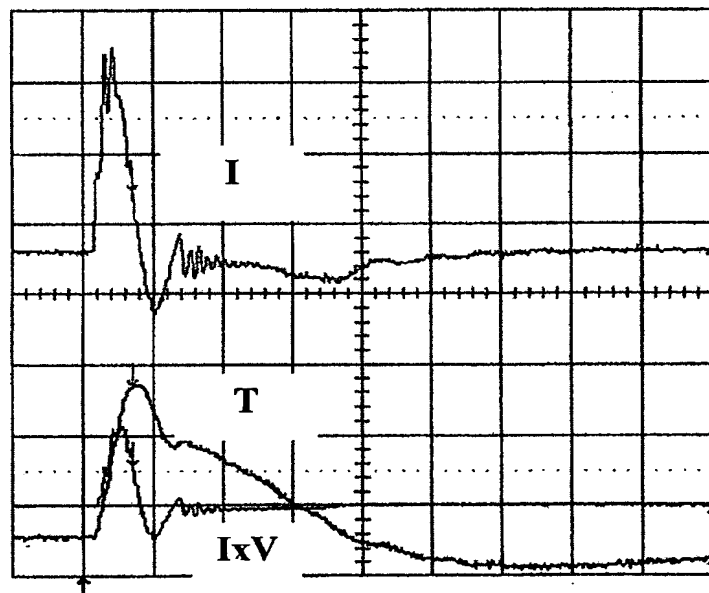
d'installations disposées successivement sur le trajet de la bande en défilement.

- 5 9. Générateur (4) pouvant être utilisé pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend une source d'alimentation basse tension délivrant des impulsions basse tension à une fréquence de 1 à 200 kHz, et en ce qu'il comprend des composants permettant de transformer lesdites impulsions basse tension en impulsions haute tension.
- 10 10. Générateur selon la revendication 9, caractérisé en ce que le front de montée en tension est inférieur ou égal à 600 ns.
- 15 11. Dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 8, comprenant des moyens de défilement (1) de ladite bande (2) reliés à la masse, une série d'électrodes (3) recouvertes de diélectrique disposées en face de la surface à traiter de ladite bande (2), ces électrodes (3) étant reliées à un générateur (4) selon la revendication 9 ou 10, des moyens d'alimentation en gaz disposés à proximité de la surface de la bande (2), et des moyens d'extraction des gaz de décomposition de la substance organique enduisant la bande (2).
- 20 12. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit diélectrique est constitué d'alumine.
13. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit diélectrique est constitué d'une stumatite.

1 / 5

Fig.1Fig.2A

2 / 5

Fig.2BFig.3

3 / 5

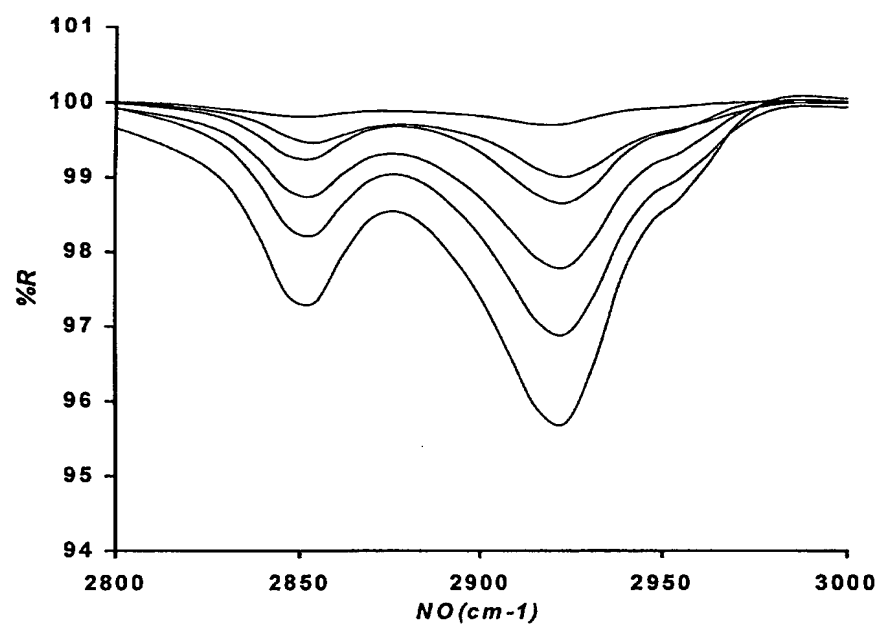
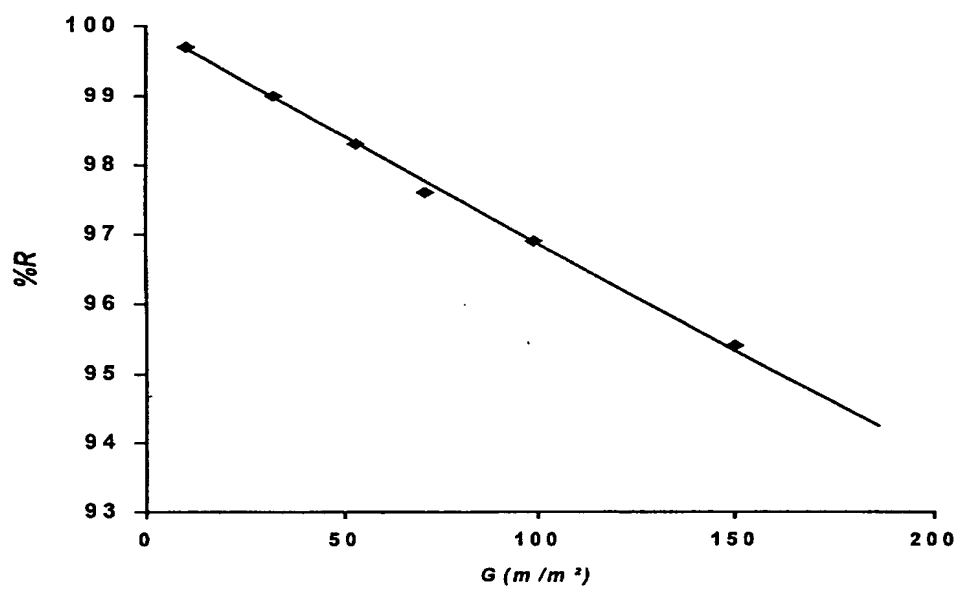
Fig.4Fig.5

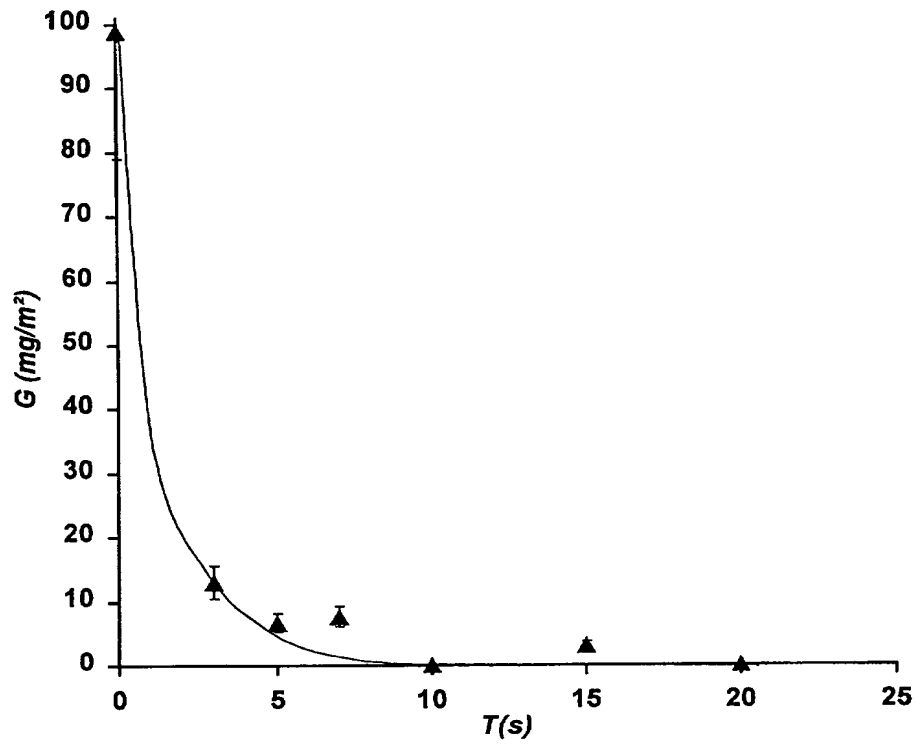
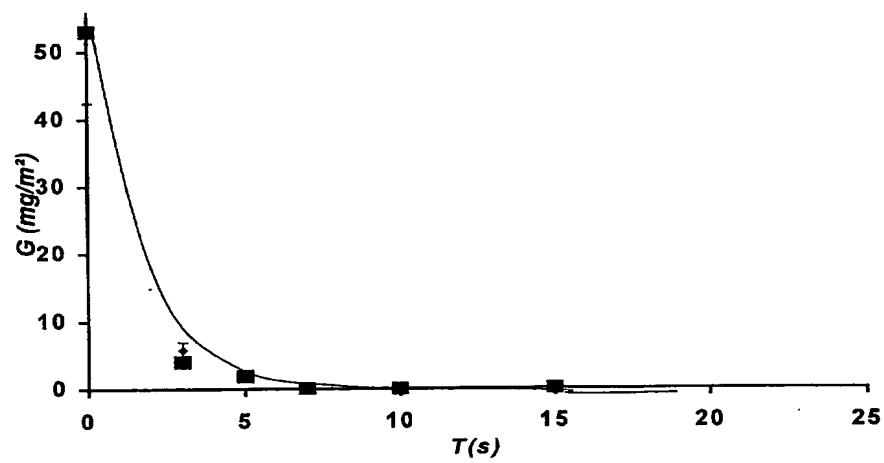
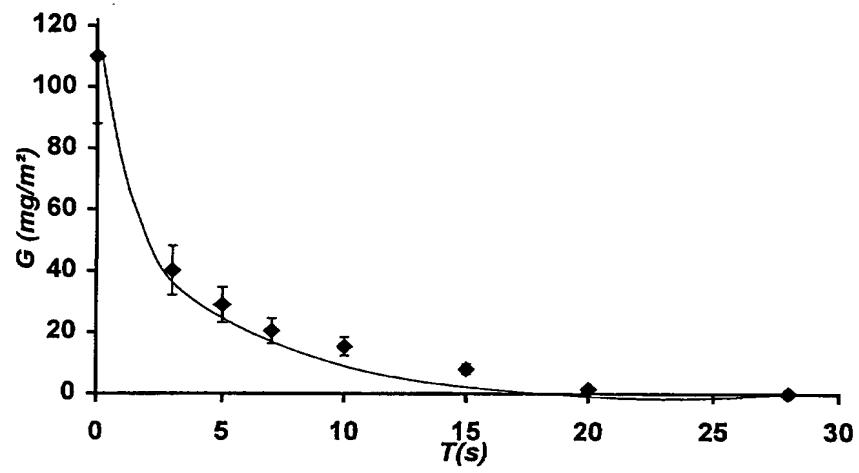
Fig.6Fig.7

Fig.8



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2836157

N° d'enregistrement
national

FA 614766
FR 0202047

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D, A	US 5 968 377 A (YARA TAKUYA ET AL) 19 octobre 1999 (1999-10-19) * revendications 1,3,9,10,14-20 *	1-3, 5, 8-12	C23G5/00 H05H1/48 H01J37/32
A	US 5 938 854 A (ROTH JOHN REECE) 17 août 1999 (1999-08-17) * colonne 9, ligne 30-63; revendications 1-4 *	1,4-8	
A	KORZEC D ET AL: "CLEANING OF METAL PARTS IN OXYGEN RADIO FREQUENCY PLASMA: PROCESS STUDY" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART A, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 12, no. 2, 1 mars 1994 (1994-03-01), pages 369-378, XP000442717 ISSN: 0734-2101 * page 370 *	1,9,11	
A	US 5 529 631 A (FUKUURA YUKIO ET AL) 25 juin 1996 (1996-06-25) * revendication 1 *	1,9,11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	DE 43 32 866 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 30 mars 1995 (1995-03-30) * revendications 1,5--7; figure 1 *	1,9,11	C23G B08B H01J
A	US 2 867 912 A (KRITCHEVER MATHEW F) 13 janvier 1959 (1959-01-13) * revendication 1 *	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 janvier 2003		Torfs, F	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

3

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

BEST AVAILABLE COPY

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0202047 FA 614766**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 08-01-2003.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5968377 A	19-10-1999	AU 728494 B2	11-01-2001
		AU 2359997 A	27-11-1997
		CA 2205817 A1	24-11-1997
		EP 1265268 A1	11-12-2002
		EP 0809275 A1	26-11-1997
		JP 3040358 B2	15-05-2000
		JP 10154598 A	09-06-1998
		JP 3288228 B2	04-06-2002
		JP 10036537 A	10-02-1998
		JP 10033976 A	10-02-1998
		JP 2002316039 A	29-10-2002
US 5938854 A	17-08-1999	US 5456972 A	10-10-1995
		US 5669583 A	23-09-1997
		AU 695099 B2	06-08-1998
		AU 6148496 A	18-12-1996
		CA 2222620 A1	05-12-1996
		EP 0828618 A1	18-03-1998
		JP 11507990 T	13-07-1999
		WO 9638311 A1	05-12-1996
		AU 679237 B2	26-06-1997
		AU 6962394 A	20-12-1994
		EP 0700577 A1	13-03-1996
		JP 8511898 T	10-12-1996
		RU 2154363 C2	10-08-2000
		WO 9428568 A1	08-12-1994
		US 5403453 A	04-04-1995
		US 6146724 A	14-11-2000
US 5529631 A	25-06-1996	JP 2811820 B2	15-10-1998
		JP 3143930 A	19-06-1991
DE 4332866 A	30-03-1995	DE 4404034 A1	10-08-1995
		DE 4332866 A1	30-03-1995
		WO 9509256 A1	06-04-1995
		DE 59409107 D1	02-03-2000
		EP 0722513 A1	24-07-1996
US 2867912 A	13-01-1959	AUCUN	

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

BEST AVAILABLE COPY